

II. TINJAUAN PUSTAKA

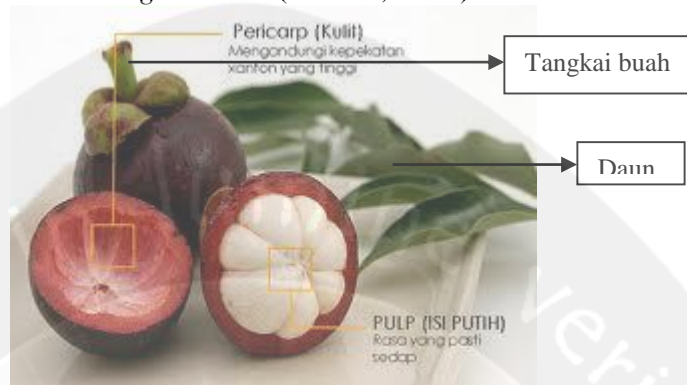
A. Deskripsi Manggis (*Garcinia mangostana* L.)

Manggis merupakan tanaman buah berupa pohon yang berasal dari hutan tropis yang teduh di kawasan Asia Tenggara, yaitu hutan belantara Malaysia atau Indonesia. Mulai Asia Tenggara, tanaman ini menyebar ke daerah Amerika Tengah dan daerah tropis lainnya seperti Srilanka, Malagasi, Karibia, Hawaii dan Australia Utara. Indonesia menyebut manggis dengan berbagai macam nama lokal seperti manggu (Jawa Barat), manggus (Lampung), manggusto (Sulawesi Utara), manggista (Sumatera Barat) (Paramawati, 2010).

Tinggi pohon manggis berkisar 6-20 m, daun majemuk berbentuk oval memanjang. Hanya dikenal bunga betina, 1-3 pada ujung ranting, garis tengah 5-6 cm. Dua daun kelopak yang terluar hijau kuning, 2 yang terdalam lebih kecil, bertepi merah, melengkung kuat, tumpul. Daun mahkota bentuk telur terbalik, berdaging tebal, hijau kuning, tepi merah atau hampir semua merah. Staminodia kerap kali dalam kelompok. Bakal buah beruang 4-8. Kepala putik berjari-jari 4-8. Buah bentuk bola tertekan, garis tengah 3,5-7 cm, ungu tua, kepala putik duduk, besar dan kelopak tetap. Dinding buah tebal, berdaging, ungu, dengan getah kuning. Biji 1-3, diselimuti oleh selaput biji yang tebal berair, putih, dapat dimakan (juga biji yang gagal tumbuh sempurna) (Steenis, 2003). Secara taksonomi, tanaman manggis digolongkan sebagai berikut :

Kerajaan	: Plantae
Divisi	: Spermatophyta
Sub divisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledonae

Bangsa : Guttiferanales
 Suku : Guttiferae
 Marga : *Garcinia*
 Jenis : *Garcinia mangostana* L (Steenis, 2003)



Gambar 1. Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L)
 Sumber : Paramawati (2010)

B. Kandungan Antioksidan Kulit Buah Manggis

Oksidasi adalah jenis reaksi kimia yang melibatkan pengikatan oksigen, pelepasan hidrogen atau pelepasan elektron. Proses oksidasi adalah peristiwa alami yang terjadi di alam dan dapat terjadi dimana-mana tak terkecuali di dalam tubuh kita. Antioksidan bersifat sangat mudah teroksidasi atau bersifat reduktor kuat dibanding dengan molekul yang lain. Jadi keefektifan antioksidan bergantung dari seberapa kuat daya oksidasinya dibanding dengan molekul yang lain. Semakin mudah teroksidasi maka semakin efektif antioksidan tersebut (Paramawati, 2010).

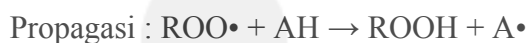
Menurut Miryanti dkk. (2011), fungsi paling efektif dari antioksidan dalam menghambat terjadinya oksidasi adalah dengan menghentikan reaksi berantai dari radikal-radikal bebas (*primary antioxidant*). Fungsi senyawa antioksidan menurut dapat diklasifikasikan dalam 5 tipe antioksidan yaitu:

1. *Primary antioxidants*, yaitu senyawa-senyawa fenol yang mampu memutus rantai reaksi pembentukan radikal bebas asam lemak. Dalam hal ini

memberikan atom hidrogen yang berasal dari gugus hidroksi senyawa fenol sehingga terbentuk senyawa yang stabil. Senyawa antioksidan yang termasuk kelompok ini, misalnya BHA (*butyl hidroksilanol*), BHT (*butyl hydrotoluen*) dan tokoferol.

2. *Oxygen scavengers*, yaitu senyawa-senyawa yang berperan sebagai pengikat oksigen sehingga tidak mendukung reaksi oksidasi. Dalam hal ini, senyawa tersebut akan mengadakan reaksi dengan oksigen yang berada dalam sistem sehingga jumlah oksigen akan berkurang. Contoh dari senyawa-senyawa kelompok ini adalah vitamin C (asam askorbat), askorbil palminat, asam eritorbat, dan sulfit.
3. *Secondary antioxidant*, yaitu senyawa-senyawa yang mempunyai kemampuan untuk berdekomposisi hidroperoksida menjadi produk akhir yang stabil. Tipe antioksidan ini pada umumnya digunakan untuk menstabilkan poliolefin resin. Contohnya yaitu asam tiopropionat dan dilauryl tiopropionat.
4. *Antioxidative Enzyme*, yaitu enzim yang berperan mencegah terbentuknya radikal bebas. Contohnya *glukose oksidase*, *superoksidase dismutase* (SOD), *glutation peroksidase* dan katalase.
5. *Chelators sequestrants*, yaitu senyawa-senyawa yang mampu mengikat logam seperti besi dan tembaga yang mampu mengkatalisa reaksi oksidasi lemak. Senyawa yang termasuk didalamnya adalah asam sitrat, asam amino, *ethylenediaminetetra acetid acid* (EDTA) dan fosfolipid.

Miryanti dkk. (2011) juga menjelaskan bahwa sesuai mekanisme kerjanya antioksidan memiliki dua fungsi. Fungsi pertama merupakan fungsi utama dari antioksidan yaitu sebagai pemberi atom hidrogen. Antioksidan (AH) yang mempunyai fungsi utama tersebut sering disebut sebagai antioksidan primer. Senyawa ini dapat memberi atom hidrogen secara cepat ke radikal lipida ($R\bullet$, $ROO\bullet$) atau mengubahnya ke bentuk stabil, sementara turunan radikal antioksidan ($A\bullet$) tersebut memiliki keadaan lebih stabil dibanding radikal lipid. Fungsi kedua merupakan fungsi sekunder antioksidan, yaitu memperlambat laju antioksidan dengan berbagai mekanisme di luar mekanisme pemutusan rantai oksidan dengan mengubah radikal lipida ke bentuk lebih stabil. Penambahan antioksidan (AH) primer konsentrasi rendah pada lipida dapat menghalangi reaksi oksidasi pada tahap inisiasi maupun propagasi. Radikal-radikal antioksidan ($A\bullet$) yang terbentuk pada reaksi tersebut stabil dan tidak mempunyai cukup energi untuk dapat bereaksi dengan molekul lipida lain membentuk radikal lipida baru. Radikal-radikal antioksidan dapat saling membentuk produk non radikal. Reaksi penghambatan antioksidan primer terhadap radikal lipid adalah sebagai berikut :



Berbeda dengan buah-buah pada umumnya, manfaat terbesar buah manggis bagi kesehatan bukan terletak pada daging buahnya, melainkan pada kulit buahnya. Kulit buah manggis (*pericarp*) terdapat komponen yang bersifat antioksidan. Zat ini disebut xanton, meskipun daging buah manggis mengandung

vitamin C yang juga merupakan sumber antioksidan alami, tetapi jumlahnya sangat sedikit (Paramawati, 2010).

Xanton merupakan molekul besar yang terdiri dari banyak molekul kecil yang bersifat antioksidan. Antioksidan sendiri telah terbukti mempunyai banyak manfaat bagi tubuh manusia, di antaranya menetralkan radikal bebas yang masuk atau diproduksi dalam tubuh, mencegah penuaan organ tubuh, mencegah penyakit yang berhubungan dengan jantung, mencegah berbagai jenis penyakit kanker, mencegah kebutaan, dan meningkatkan sistem kekebalan tubuh. Fungsi utama antioksidan adalah melawan (menetralkan) pro oksidan atau lebih dikenal sebagai radikal bebas (Paramawati, 2010).

Radikal bebas merupakan molekul yang tidak stabil karena kehilangan elektronnya. Perubahan menjadi stabil dapat dilakukan dengan mengambil elektron dari molekul atau sel lain dalam tubuh kita. Proses pengambilan elektron dari sel-sel tubuh kita menyebabkan kerusakan sel. Radikal bebas akan menyerang tubuh kita terutama merusak protein, sel dan jaringan dalam organ tubuh. Bentuk serangan tersebut sebenarnya merupakan upaya radikal bebas untuk menstabilkan diri (Paramawati, 2010).

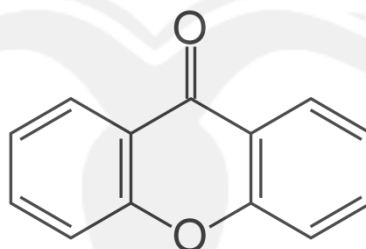
Radikal bebas terbentuk dari banyak faktor, antara lain sinar UV A dan UV B. Kulit merupakan organ terluar tubuh sering sekali terpapar radikal bebas dari matahari. Radikal bebas mudah berikatan dengan senyawa dalam sel seperti DNA dan protein, contohnya berikatan dengan protein kolagen kulit sehingga kolagen rusak dan menyebabkan kulit menjadi kurang elastis. Selain itu radikal bebas dapat berikatan dengan DNA sehingga sel kulit akan rusak. Sel kulit yang rusak/

abnormal menimbulkan keriput. Kulit yang tidak elastis dan keriput tersebut merupakan tanda penuaan dini (Best, 2011).

Mekanisme pembentukan radikal bebas terdiri dari 3 tahapan:

1. Inisiasi, yaitu tahap terbentuknya radikal bebas dari molekul yang stabil disebabkan oleh faktor inisiasi seperti sinar X dan sinar UV.
2. Propagasi, yaitu tahap berlanjutnya reaksi radikal bebas yang terbentuk dari proses inisiasi.
3. Terminasi, yaitu tahap terjadinya reaksi antara radikal-radikal bebas.

Menurut Paramawati (2010), kelebihan xanton dalam menangkal radikal bebas telah banyak dipublikasikan di berbagai jurnal atau artikel. Hal ini disebabkan sifat xanton yang memiliki aktivitas sebagai antikanker, antibakteri dan antiinflamasi. Selain itu, xanton juga berpotensi untuk memelihara kesehatan imun serta mendukung kesehatan mental, serta mendukung keseimbangan mikrobiologi, serta meningkatkan kelenturan sendi. Struktur molekul xanton dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur molekul xanton
Sumber : Paramawati (2010)

Xanton merupakan senyawa keton siklik polipenol dengan rumus molekul $C_{13}H_8O_2$. Struktur dasar xanton terdiri dari tiga benzena dengan satu benzena di tengahnya yang merupakan keton. Hampir semua molekul turunan xanton sering

disebut polipenol. Xanton memiliki 200 jenis zat turunan dan 40 diantaranya terdapat dalam kulit manggis. Xanton dalam buah manggis terdapat di bagian kulit buah (*pericarp*) dan sedikit dalam kulit biji (*hull*) (Paramawati, 2010). Turunan xanton yang terdapat pada kulit buah manggis dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Turunan xanton yang terdapat pada kulit manggis (Paramawati, 2010)

Turunan xanton dalam kulit manggis		
BR-xanthone A Garcinone A Garcinone D Garcimangosone A 1-Isomangostin 3-Isomangostin hydrate Maclurin Mangostano Mangostinone A β -Mangostin Norathriol Tovophyllin B Vitamin C Garcinidon C	BR-xanthone B Garcinone B Garcinone E Garcimangosone B 3-Isomangostin Gartanin Mangostenone Mangostin Mangostinone B γ -Mangostin Tovophylli Trapezifolixanthone Garcinidon A Bezoquinon atrovirinnon	Calabaxanthone Garcinone C Gamma-Mangostin Garcimangosone C 1-Isomangostin hydrate Demethylcalabaxanthone Mangostanin Mangostinone α -Mangostin Mangostanol Tovophyllin A Catechins Garcinidon B

Kekuatan antioksidan dihitung dari kemampuannya dalam menetralisasi gugus radikal bebas. Kemampuan tersebut dihitung dengan satuan ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*), yaitu kemampuan dalam menyerap radikal oksigen (Steenis, 2003). Nilai kekuatan antioksidan beberapa bahan makanan setiap 100 ons atau setara dengan 3 kg bahan dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai kekuatan antioksidan bahan makanan (Steenis, 2003)

Buah	Kemampuan menyerap radikal oksigen
Manggis	17.000-20.000 ORAC
Tomat	200 ORAC
Pisang dan mangga	300 ORAC
Anggur	1.100 ORAC
Apel	1.400 ORAC
Jeruk	2.400 ORAC
Stroberi	2.600 ORAC

Xanton merupakan derivat dari difenil- γ -pyron, yang memiliki nama IUPAC 9H-xantin-9-on. Xanton terdistribusi luas pada tumbuhan tinggi, tumbuhan paku, jamur dan tumbuhan lumut. Sebagian besar xanton ditemukan pada tumbuhan tinggi yang dapat diisolasi dari empat suku, yaitu *Guttiferae*, *Moraceae*, *Polygalaceae* dan *Gentianaceae* (Sluis, 1985). Xanton dilaporkan memiliki aktivitas farmakologi sebagai antibakteri, antifungi, antiinflamasi, antileukemia dan antiagregasi platelet. Selain itu xanton dapat menstimulasi sistem saraf pusat dan memiliki aktivitas antituberkulosis secara *in vitro* pada bakteri *Mycobacterium tuberculosis* (Bruneton, 1999). Xanton jenis gentisin dan mangiferin memiliki aktivitas sebagai antitumor dan inhibitor monoamin oksidase (Robinson, 1995).

C. Mekanisme Antioksidan dalam Pemerangkapan Radikal Bebas DPPH

Secara umum, antioksidan didefinisikan sebagai senyawa yang dapat menunda, memperlambat, dan mencegah proses oksidasi. Dalam arti khusus, antioksidan adalah zat yang dapat menunda atau mencegah terjadinya reaksi oksidasi radikal bebas. Antioksidan dinyatakan sebagai senyawa yang secara nyata dapat memperlambat oksidasi walaupun dengan konsentrasi yang lebih rendah dibanding substrat yang dapat dioksidasi (Pokorny dkk., 2008).

Antioksidan sangat beragam jenisnya, berdasarkan sumbernya antioksidan digolongkan menjadi dua kelompok, yaitu antioksidan sintetik yang diperoleh dari sintesis reaksi kimia dan antioksidan alami. Antioksidan alami di dalam makanan dapat berasal dari senyawa antioksidan yang sudah ada dari satu atau dua komponen makanan yang terbentuk dari reaksi-reaksi selama proses pengolahan

atau yang diisolasi dari sumber alami dan ditambahkan ke makanan sebagai bahan tambahan pangan (Pokorny dkk., 2008).

Senyawa polifenol seperti fenol, asam fenolik, flavonoid dan tanin dapat berfungsi sebagai antioksidan. Menurut Pietta (2000), mekanisme aktivitas antioksidan meliputi :

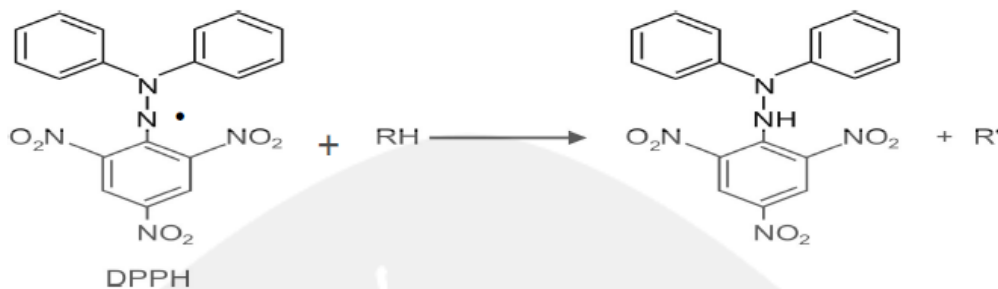
1. Menekan pembentukan spesies oksigen reaktif melalui penghambatan aktivitas enzim atau mengkelat elemen yang terlibat dalam produksi radikal bebas.
2. Pemerangkapan spesies oksigen reaktif (ROS).
3. Melindungi pertahanan antioksidan tubuh.

Salah satu metode yang banyak digunakan untuk menentukan kapasitas antioksidan suatu bahan adalah metode DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil). Menurut Benabadji dkk. (2004), DPPH merupakan senyawa radikal bebas yang stabil dalam larutan metanol (berwarna ungu tua). Mekanisme reaksi yang terjadi adalah proses reduksi senyawa DPPH oleh antioksidan yang menghasilkan pengurangan intensitas warna dari larutan DPPH sehingga warna ungu dari radikal menjadi memudar (warna kuning). Pemudaran warna akan mengakibatkan penurunan nilai absorbansi sinar tampak dari spektrofotometer. Semakin pudar warna DPPH setelah direaksikan dengan antioksidan menunjukkan kapasitas antioksidan yang semakin besar pula. DPPH menunjukkan absorpsi yang kuat pada panjang gelombang 517 nm karena elektron yang tidak berpasangan dan absorpsi berkurang ketika elektron telah berpasangan. Larutan alkoholik akan berwarna ungu pekat pada konsentrasi 0,5 mM dan hukum Lambert-Beer berlaku

dalam rentang absorpsi yang terukur. Konsentrasi awal DPPH (50 sampai 100 μM) harus memberikan absorbansi kurang dari 1,0 (Blois, 1958). Metode ini tergolong cepat, sederhana, tidak mahal dan banyak digunakan untuk mengukur kemampuan komponen sebagai pemerangkap radikal bebas serta dapat mengevaluasi aktivitas antioksidan dari makanan (Prakash, 2001).

Pemerangkapan DPPH kerap dilakukan untuk pengujian antioksidan dari sistein, glutation, asam askorbat, tokoferol dan komponen aromatik polihidroksil, minyak zaitun, buah-buahan, sari buah dan fermentasi anggur (Sanchez-Moreno, 2002). Kelebihan dari metode ini adalah DPPH akan beraksi dengan sampel secara keseluruhan dalam waktu tertentu dan DPPH dapat bereaksi secara perlahan meskipun dengan antioksidan yang lemah (Prakash, 2001).

Senyawa DPPH ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6$) sebagai radikal bebas yang stabil mengalami delokalisasi elektron bebas pada molekul utuh sehingga molekul tidak terdimerisasi seperti yang biasanya terjadi pada radikal bebas lain. Ketika suatu larutan bercampur dengan DPPH dan ada substansi yang mampu mendonorkan atom hidrogen maka terjadi perubahan formasi yang mengakibatkan hilangnya warna ungu karena terbentuk warna kuning pucat yang menandakan keberadaan grup pikril (Molyneux, 2004). Mekanisme penghambatan radikal DPPH dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme penghambatan radikal DPPH

Sumber : Miryanti dkk. (2011)

Komponen yang aktif bereaksi dengan DPPH antara lain glutathion, amina aromatik (p-fenilen diamin dan p-aminofenol) dan α -tokoferol (Vitamin E - stokiometri 2:1) dan komponen aromatik polyhidroksil (hidrokuinon dan pirogalol). Komponen lain seperti fenol monohidrat (tyrosin), gula sederhana (glukosa), purin dan primidin tidak bereaksi, sedangkan protein akan terpresipitasi. Pengencer yang biasanya digunakan adalah metanol atau etanol karena pengencer yang lain akan mengganggu reaksi (Molyneux, 2004).

Pembacaan absorbansi dari DPPH awal harus menghasilkan nilai kurang dari 1,0 (respon intensitas cahaya yang tereduksi tidak lebih dari 10 kali ketika melewati sampel). Panjang gelombang maksimum atau λ_{\max} yang digunakan bervariasi antara 515 nm – 520 nm. Meskipun demikian nilai absorbansi absolut tidak penting dan panjang gelombang dapat disesuaikan dengan absorbansi maksimum dari instrumen yang digunakan (Molyneux, 2004). Absorbansi DPPH pada 517 nm dalam metanol dan aseton berkurang 20 dan 35% selama 120 menit pada suhu 25°C di bawah cahaya sedangkan absorbansi tidak berkurang secara signifikan selama 150 menit dalam gelap. Evaluasi aktivitas antioksidan berdasarkan perubahan absorbansi DPPH harus hati-hati diinterpretasikan karena absorbansi DPPH pada 517 nm berkurang karena dipengaruhi cahaya, oksigen, pH

dan tipe pelarut (Ozcelik dkk., 2003). Pendekatan sederhana untuk interpretasi data adalah membandingkan absorbansi dengan konsentrasi substrat. Metode alternatif lain yang sering digunakan adalah persentase reduksi DPPH (Q) yang dikenal dengan “*inhibition*” atau “*quenching*” yang dihitung dengan rumus :

$$Q = 100 (A_0 - A_c) / A_0$$

Lambang A_0 adalah absorbansi awal dan A_c adalah nilai absorbansi terhadap penambahan sampel dengan konsentrasi c (Molyneux, 2004).

D. Kulit

Kulit merupakan lapisan yang menutupi dan melindungi seluruh tubuh dari berbagai macam gangguan dari luar tubuh yang menyebabkan hilangnya kelembaban sehingga kulit menjadi kering. Kulit kering mempunyai karakter kasar dan keras, tidak fleksibel dan pecah-pecah akibat kekurangan air di *stratum corneum* dan kelembaban yang rendah, sedangkan kulit normal memiliki tekstur kulit lembut, lembab berembun, segar, halus, elastis, serta tidak terlihat minyak yang berlebihan (Mitsui, 1997).

Kulit manusia memiliki luas rata-rata lebih kurang 2 m² dengan berat sebesar 10 kg dengan lemaknya atau 4 kg jika tanpa lemak. Luas kulit orang dewasa sekitar 1,5 m² dengan berat kira-kira 15% berat badan (Wasitaatmadja, 1997). Kulit terbagi atas 2 lapisan utama, yaitu epidermis (kulit ari) sebagai lapisan paling luar dan dermis (korium, kutis kulit jangat), di bawah dermis terdapat sub kutis atau jaringan lemak bawah kulit.

1. Epidermis

Lapisan kulit yang paling luar disebut epidermis. Pada bagian tubuh epidermis memiliki ketebalan yang berbeda, paling tebal berukuran 1 mm, misalnya pada telapak kaki dan telapak tangan dan paling tipis berukuran 0,1 mm terdapat pada kelopak mata, pipi, dahi dan perut. Sel epidermis juga disebut keratinosit. Epidermis dibagi menjadi 5 lapisan, yaitu :

a. *Stratum corneum* (lapisan tanduk)

Lapisan ini merupakan lapisan yang paling atas dan terdiri atas beberapa lapis sel pipih, mati, tidak memiliki inti, tidak mengalami metabolisme, tidak berwarna dan sangat sedikit mengandung air. Lapisan ini sebagian besar terdiri atas keratin (protein yang tidak larut dalam air) dan sangat resisten terhadap bahan kimia. Secara alami, sel-sel yang mati di permukaan kulit akan melepaskan diri untuk beregenerasi. Permukaan lapisan ini dilapisi oleh lapisan pelindung lembab tipis bersifat asam disebut mantel asam kulit (Tranggono dan Latifah, 2007).

b. *Stratum lucidum* (lapisan jernih)

Lapisan ini disebut juga lapisan barier yang letaknya tepat di bawah *stratum corneum*. Lapisan ini merupakan lapisan tipis, jernih, mengandung elaidin dan sangat tampak jelas pada telapak tangan dan telapak kaki. Antara *stratum lucidum* dan *stratum corneum* terdapat lapisan keratin tipis disebut *rein's barrier* yang tidak dapat ditembus (Tranggono dan Latifah, 2007).

c. *Stratum granulosum* (lapisan berbutir-butir)

Lapisan ini tersusun atas sel-sel keratinosit berbentuk poligonal, berbutir kasar, berinti mengerut. Dalam butir keratohyalin tersebut terdapat bahan logam, khususnya tembaga, sebagai katalisator proses pertandukan kulit.

Stratum granulosum merupakan 2 atau 3 lapis sel gepeng dengan sitoplasma berbutir kasar dan terdapat inti sel di dalamnya. Mukosa biasanya tidak memiliki lapisan ini. *Stratum granulosum* juga tampak jelas di telapak tangan dan kaki (Wasitaatmadja, 1997).

d. *Stratum spinosum* (lapisan malphigi)

Lapisan ini memiliki sel berbentuk kubus dan seperti berduri, berinti besar dan berbentuk oval. Setiap sel berisi filamen kecil terdiri atas serabut protein. Cairan limfa ditemukan mengitari sel-sel dalam lapisan ini (Tranggono dan Latifah, 2007).

e. *Stratum germinativum* (lapisan basal atau membran basalis)

Lapisan ini merupakan lapisan terbawah epidermis, di dalamnya terdapat sel-sel melanosit, yaitu sel yang tidak mengalami keratinisasi dan fungsinya hanya membentuk pigmen melanin dan melalui dendrit-dendrit diberikan kepada sel-sel keratinosit. Satu sel melanin untuk sekitar 36 sel keratinosit dan disebut melanin epidermal (Tranggono dan Latifah, 2007).

2. Dermis

Bagian ini terdiri dari serabut kolagen dan elastin yang berada dalam substansi dasar yang bersifat koloid dan terbuat dari gelatin mukopolisakarida. Serabut kolagen mencapai 72% dari keseluruhan berat kulit manusia tanpa lemak.

Pada dermis terdapat adneksa kulit, seperti folikel rambut, papila rambut, kelenjar keringat, saluran keringat, kelenjar sebacea, otot penegak rambut, ujung pembuluh darah dan ujung saraf, juga sebagian serabut lemak yang terdapat pada lapisan lemak bawah kulit (subkutis/hipoderrmis) (Tranggono dan Latifah, 2007).

Menurut Mitsui (1993), kulit mempunyai fungsi biologik sendiri yaitu :

1. Proteksi

Serabut elastis pada dermis serta jaringan lemak subkutan berfungsi mencegah trauma mekanik langsung terhadap tubuh bagian dalam. Lapisan tanduk dan mantel lemak kulit menjaga kadar air dengan mencegah masuknya air dari luar tubuh dan mencegah penguapan air, serta sebagai barier terhadap racun dari luar. Mantel asam kulit dapat mencegah pertumbuhan bakteri di kulit.

2. Termoregulasi

Temperatur tubuh diatur dengan mekanisme dilatasi dan kontriksi pembuluh kapiler dan melalui respirasi. Saat temperatur badan menurun terjadi vasokonstriksi, sedangkan saat temperatur meningkat terjadi vasodilatasi sehingga penguapan menjadi lebih banyak dan mengakibatkan tubuh terasa dingin.

3. Persepsi sensoris

Kulit bertanggung jawab sebagai indera terhadap adanya rangsangan dari luar. Rangsangan tersebut kemudian diterima oleh reseptor-reseptor dan diteruskan ke sistem saraf pusat yang selanjutnya diinterpretasikan oleh korteks serebri. Reseptor-reseptor yang bertanggung jawab terhadap adanya rangsangan tersebut, antara lain *Meissner* sebagai reseptor raba, *Pacini* sebagai reseptor

tekanan, *Ruffini* dan *Krauss* sebagai reseptor suhu dan *Nervus End Plate* sebagai reseptor nyeri.

4. Absorbsi

Absorbsi melalui kulit terdiri dari 2 jalur yaitu melalui kulit epidermis dan melalui kelenjar sebacea. Penetrasi yang mungkin ke dalam kulit yaitu melalui antara sel-sel *stratum corneum*, dinding-dinding saluran folikel rambut, kelenjar keringat, kelenjar sebacea dan menembus sel-sel *stratum corneum*. Bahan-bahan yang mudah larut dalam lemak akan lebih mudah diabsorbsi dibandingkan air ataupun bahan yang dapat larut dalam air.

Secara alamiah kulit dapat melindungi diri dari berbagai faktor yang menyebabkan kulit menjadi kering yaitu dengan adanya *Natural Moisturizing Factor* (NMF) yang merupakan tabir lemak pada lapisan *stratum corneum* atau disebut mantel asam. Pada kondisi tertentu NMF tersebut tidak mencukupi, maka dibutuhkan perlindungan tambahan non alamiah yaitu dengan memberikan kosmetika pelembab kulit (Wasitaatmadja, 1997). Kontak antara kosmetika dengan kulit menyebabkan kosmetika terserap oleh kulit dan masuk ke bagian yang lebih dalam dari kulit. Jumlah kosmetika yang terserap kulit dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu lingkungan hidup pemakai kosmetika, keadaan kosmetika yang dipakai dan kondisi kulit pemakai.

Kekeringan dan sifat kurang lentur pada lapisan *stratum corneum* dapat diperbaiki jika kandungan air dinaikkan lebih dari kondisi normal (sekitar 10%). Pemakaian losion kosmetik dapat memperbaiki kulit kering karena meninggalkan lapisan yang rapat pada kulit, permeabilitas terhadap air rendah, mensuplai

komponen hidrofilik sehingga mampu menahan dehidrasi air dari kulit dengan demikian kulit menjadi lembut. Emulsi losion merupakan bentuk emulsi yang baik untuk menghasilkan lapisan yang lembut pada kulit dan mampu mengurangi evaporasi (Sondari, 2007).

Absorpsi kosmetika melalui kulit terjadi karena kulit mempunyai celah anatomis yang dapat menjadi jalan masuk zat-zat yang melekat di atasnya. Celah tersebut adalah celah antar sel epidermis, celah folikel rambut dan celah antar sel saluran kelenjar keringat. Produk kosmetika yang memiliki pH sangat asam atau sangat basa dapat menyebabkan kulit teriritasi (Wasitaatmadja, 1997).

Levin dan Maibach (2007) menyatakan bahwa mantel asam merupakan lapisan yang halus pada permukaan kulit dengan pH sedikit asam yang terdiri dari asam laktat dan asam amino yang berasal dari keringat, asam lemak bebas yang berasal dari kelenjar sebaseus dan sebum serta asam amino dan asam karboksilik pyrrolidine yang berasal dari proses *cornification* pada kulit. Fungsi lapisan ini antara lain menyokong pembentukan lemak epidermis yang menjaga pertahanan kulit dari gangguan luar, memberikan perlindungan terhadap serangan mikroorganisme dan memberikan perlindungan terhadap bahan-bahan yang bersifat alkali (*alkali neutralizing capacity* atau *skin buffering capacity*). Gangguan atau kerusakan lapisan ini akan mengakibatkan kulit kehilangan keasamannya, lebih mudah rusak dan teriritasi serta terjadi penyakit-penyakit kulit. Kadar pH yang terlalu asam atau basa dapat menyebabkan kulit menjadi kering dan mengalami iritasi.

Bawab dan Friberg (2004) mengemukakan bahwa lapisan mantel terdiri dari zat-zat yang berfungsi sebagai pertahanan dalam melawan kuman dan bakteri, salah satunya garam yang berasal dari kelenjar keringat. Garam yang terdapat pada mantel asam menyebabkan kondisi yang hiperosmosis sehingga dapat memusnahkan bakteri karena konsentrasi garam yang tinggi menyebabkan air dari dalam bakteri tertarik dan bakteri mengalami dehidrasi. *Skin care cosmetics* berperan dalam menjaga fungsi dan mekanisme perlindungan kulit agar berjalan dengan baik. Pada dasarnya *skin care cosmetics* dapat melindungi kulit dari efek kekeringan, radiasi ultraviolet dan oksidasi sehingga kulit tetap indah dan sehat (Mitsui, 1997).

E. Losion

Losion termasuk golongan kosmetika pelembab kulit yang terdiri dari berbagai minyak nabati, hewani maupun sintetis yang dapat membentuk lemak permukaan kulit buatan berfungsi untuk melenturkan lapisan kulit yang kering dan kasar dan mengurangi penguapan air dari sel kulit namun tidak dapat mengganti seluruh fungsi dan kegunaan kulit semula. Kosmetika pelembab kulit umumnya berbentuk sediaan cairan minyak atau campuran minyak dalam air yang dapat ditambah atau dikurangi zat tertentu untuk tujuan khusus (Wasitaatmadja, 1997).

Losion pelembab berfungsi menyokong kelembaban dan daya tahan air pada lapisan kulit sehingga dapat melembutkan dan menjaga kehalusan kulit tersebut (Mitsui, 1997). Losion didefinisikan sebagai campuran dua fase yang tidak bercampur, distabilkan dengan sistem emulsi dan berbentuk cairan yang dapat

dituang jika ditempatkan pada suhu ruang (Schmitt, 1996). Syarat mutu pelembab kulit (berdasarkan SNI 16-4399-1996) disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Syarat mutu tabir surya

No.	Kriteria Uji	Satuan	Persyaratan
1.	Penampakan	-	Homogen
2.	pH	-	4,5 – 8
3.	Bobot jenis, 20°C	-	0,95 – 1,05
4.	Viskositas, 25°C	cP	2.000 – 50.000
5.	Cemaran mikroba	Koloni/ml	Maks 10^2

Emulsi adalah suatu sistem yang heterogen dan mengandung dua fase yaitu fase terdispersi dan pendispersi. Molekul-molekul fase tersebut bersifat saling antagonis karena perbedaan sifat kepolarannya (Suryani dkk., 2000). Emulsi yang mempunyai fase terdispersi minyak dan fase pendispersi air disebut emulsi minyak dalam air, yang biasanya mengandung >31% air (w/w). Losion merupakan salah satu contoh emulsi tersebut (Ansel, 1989).

Pada emulsi minyak dalam air, fase minyak dan fase air yang terpisah disatukan dengan pemanasan dan pengadukan. Fase minyak mengandung komponen bahan yang larut minyak. Fase air mengandung komponen bahan yang larut air yang dipanaskan pada suhu yang sama dengan fase minyak kemudian disatukan (Rieger, 2000). Pencampuran antara fase minyak dan air dilakukan pada suhu 70 – 75 °C. Proses emulsifikasi pada pembuatan losion adalah pada suhu 70°C (Mitsui, 1997). Waktu pengadukan juga mempengaruhi emulsi yang dihasilkan. Pengadukan yang terlalu lama pada saat dan setelah emulsi terbentuk harus dihindari, karena akan menyebabkan terjadinya penggabungan partikel. Lamanya pengadukan tidak dapat ditetapkan secara pasti karena hanya dapat diketahui secara empiris. Pengadukan akan mengurangi ukuran partikel dan

mempengaruhi viskositas emulsi yang dihasilkan. Semakin kecil ukuran partikel akan menyebabkan semakin meningkatnya viskositas emulsi (Rieger, 1994).

Pada pembuatan emulsi akan terjadi kontak antara dua cairan yang tidak bercampur karena berbeda kelarutannya dan pada saat tersebut terdapat kekuatan yang menyebabkan masing-masing cairan menahan pecahnya menjadi partikel – partikel yang lebih kecil. Kekuatan ini disebut tegangan antar muka. Zat-zat yang dapat meningkatkan penurunan tahanan tersebut akan merangsang suatu cairan untuk menjadi partikel-partikel yang lebih kecil. Penggunaan zat-zat ini sebagai zat pengemulsi dan zat penstabil menghasilkan penurunan tegangan antar muka dari kedua cairan yang tidak saling bercampur, mengurangi gaya tolak antara cairan-cairan tersebut dan mengurangi gaya tarik menarik antar molekul dari masing-masing cairan (Ansel, 1989).

Zat pengemulsi mengarahkan dirinya di sekitar dan dalam suatu cairan yang merupakan gambaran kelarutannya pada cairan tertentu. Dalam suatu emulsi yang mengandung dua cairan yang tidak saling bercampur, zat pengemulsi akan memilih larut dalam salah satu fase dan terikat dengan kuat dalam fase tersebut dibandingkan pada fase lainnya karena molekul-molekul zat ini mempunyai suatu bagian hidrofilik (bagian yang suka air) dan suatu bagian hidrofobik (bagian yang tidak suka air). Molekul-molekul tersebut akan mengarahkan dirinya ke masing – masing fase (Ansel, 1989).

Suatu *emulsifier* memiliki kemampuan untuk menurunkan tegangan antar muka dan tegangan permukaan. Menurunnya tegangan antar muka ini akan mengurangi daya kohesi dan meningkatkan daya adhesi. *Emulsifier* akan

membentuk lapisan tipis (film) yang menyelimuti partikel sehingga mencegah partikel tersebut bersatu dengan partikel sejenisnya. Sistem emulsi yang stabil dapat diperoleh melalui pemilihan *emulsifier* yang larut dalam fase yang dominan (pendispersi) (Suryani dkk., 2000).

F. Bahan Penyusun Losion

Bahan penyusun losion terdiri dari asam stearat, *mineral oil*, setil alkohol, triethanolamin, gliserin, air murni, pengawet dan pewangi yang disusun berdasarkan persentase berat dalam formulasi (Nussinovitch, 1997).

1. Asam stearat

Asam stearat ($C_{16}H_{32}O_2$) merupakan asam lemak yang terdiri dari rantai hidrokarbon, diperoleh dari lemak dan minyak yang dapat dimakan, dan berbentuk serbuk berwarna putih. Asam stearat mudah larut dalam kloroform, eter, etanol, dan tidak larut dalam air. Bahan ini berfungsi sebagai pengemulsi dalam sediaan kosmetika (Depkes RI, 1993). Asam stearat dapat menghasilkan kilauan yang khas pada produk losion (Mitsui, 1997).

Emulsifier (pengemulsi) yang digunakan dalam pembuatan losion ini memiliki gugus polar maupun non polar secara bersamaan dalam satu molekulnya sehingga pada satu sisi akan mengikat minyak yang non polar dan di sisi lain juga akan mengikat air yang polar sehingga zat-zat yang ada dalam emulsi ini akan dapat dipersatukan. Suatu emulsi biasanya terdiri lebih dari satu *emulsifier* karena kombinasi dari beberapa *emulsifier* akan menambah kesempurnaan sifat fisik maupun kimia dari emulsi (Suryani dkk., 2000).

2. Setil alkohol

Setil alkohol ($C_{16}H_{33}OH$) merupakan butiran yang berwarna putih, berbau khas lemak, rasa tawar, dan melebur pada suhu $45 - 50^{\circ}C$. Setil alkohol larut dalam etanol dan eter namun tidak larut dalam air. Bahan ini berfungsi sebagai pengemulsi, penstabil, dan pengental (Depkes RI, 1993).

Setil alkohol adalah alkohol dengan bobot molekul tinggi yang berasal dari minyak dan lemak alami atau diproduksi secara petrokimia. Bahan ini termasuk ke dalam fase minyak pada sediaan kosmetik. Pada formulasi produk setil alkohol yang digunakan kurang dari 2%. Setil alkohol merupakan lemak putih agak keras yang mengandung gugusan kelompok hidroksil dan digunakan sebagai penstabil emulsi pada produk emulsi seperti krim dan losion (Mitsui, 1997). Alkohol bobot molekul tinggi seperti stearil alkohol, setil alkohol, dan gliseril monostearat digunakan terutama sebagai zat pengental dan penstabil untuk emulsi minyak dalam air dari losion (Ansel, 1989). Bahan pengental digunakan untuk mengatur kekentalan dan mempertahankan kestabilan produk.

Pengental dibedakan menjadi pengental yang berasal dari lemak (*lipid thickeners*), misalnya setil alkohol; pengental yang berasal dari hewan dan tumbuhan serta turunannya (*thickeners of vegetable and animal*), misalnya karaginan; pengental mineral dan mineral termodifikasi (*mineral and modified mineral thickeners*), misalnya *silicon oil*; dan pengental sintetik (*synthetic thickeners*), misalnya karbomer (Polo, 1998). Proporsi bahan pengental yang digunakan dalam *skin lotion* yaitu dibawah 2,5%. Bahan pengental yang digunakan dalam pembuatan *skin lotion* bertujuan untuk mencegah terpisahnya

partikel dari emulsi (Schmitt, 1996). Salah satu cara untuk meminimumkan kecenderungan bergabungnya fase terdispersi adalah dengan mengentalkan produk. Hal ini juga akan membuat emulsi menjadi stabil. Kestabilan sistem emulsi ini ditandai dengan semakin berkurangnya kemungkinan terjadinya penggabungan partikel sejenis dan rendahnya laju rata-rata pengendapan yang terjadi (Glicksman, 1983).

3. Minyak mineral

Minyak mineral (parafin cair) adalah campuran hidrokarbon cair yang berasal dari sari minyak tanah. Minyak ini merupakan cairan bening, tidak berwarna, tidak larut dalam alkohol atau air, jika dingin tidak berbau dan tidak berasa namun jika dipanaskan sedikit berbau minyak tanah. Minyak mineral berfungsi sebagai pelarut dan penambah viskositas dalam fase minyak (Depkes RI, 1993).

Parafin merupakan hidrokarbon yang jenuh dan dapat mengikat atom hidrogen secara maksimal sehingga bersifat tidak reaktif. Bahan ini memiliki kompatibilitas yang sangat baik terhadap kulit. Minyak mineral mempunyai peranan yang khas sebagai *occlusive* emolien (Mitsui, 1997).

Emolien didefinisikan sebagai sebuah media yang bila digunakan pada lapisan kulit yang keras dan kering akan mempengaruhi kelembutan kulit dengan adanya hidrasi ulang. Dalam losion, emolien yang digunakan memiliki titik cair yang lebih tinggi dari suhu kulit. Fenomena ini dapat menjelaskan timbulnya rasa nyaman, kering, dan tidak berminyak bila losion dioleskan pada kulit. Kisaran penggunaan pelembut adalah 0.5 – 15% (Schmitt, 1996).

4. Gliserin

Gliserin ($C_3H_8O_3$) disebut juga gliserol atau gula alkohol, merupakan cairan yang kental, jernih, tidak berwarna, sedikit berbau dan mempunyai rasa manis. Gliserin larut dalam alkohol dan air tetapi tidak larut dalam pelarut organik (Doerge, 1982).

Gliserin merupakan humektan yang paling baik digunakan dalam pembuatan losion. Humektan adalah komponen yang larut dalam fase air dan merupakan bagian yang terpenting dalam losion. Bahan ini ditambahkan ke dalam sediaan kosmetik untuk mempertahankan kandungan air produk pada permukaan kulit saat pemakaian. Humektan berpengaruh terhadap kulit yaitu melembutkan kulit dan mempertahankan kelembaban kulit agar tetap seimbang. Humektan juga berpengaruh terhadap stabilitas losion yang dihasilkan karena dapat mengurangi kekeringan ketika produk disimpan pada suhu ruang (Mitsui, 1997).

Banyaknya gliserin yang digunakan pada formula berkisar 3 – 10%. Gliserin diperoleh dari hasil samping industri sabun atau asam lemak dari tanaman dan hewan (Mitsui, 1997). Gliserin tidak hanya berfungsi sebagai humektan tetapi juga berfungsi sebagai pelarut, penambah viskositas dan perawatan kulit karena dapat melumasi kulit sehingga mencegah terjadinya iritasi kulit (Depkes RI, 1993).

Gliserol yang diperoleh dari penyabunan dipisahkan melalui proses penyulingan dan dapat digunakan sebagai pelembab dalam tembakau, industri farmasi dan kosmetik. Sifat melembabkan timbul dari gugus-gugus hidroksil yang

dapat berikatan hidrogen dengan air dan mencegah penguapan air (Fessenden, 1982).

5. *Triethanolamin*

Triethanolamin atau TEA merupakan cairan tidak berwarna atau berwarna kuning pucat, jernih, tidak berbau atau hampir tidak berbau dan higroskopis. Cairan ini dapat larut air dan etanol tetapi sukar larut dalam eter. TEA berfungsi sebagai pengatur pH dan pengemulsi pada fase air dalam sediaan losion (Depkes RI, 1993). TEA merupakan bahan kimia organik yang terdiri dari amine dan alkohol dan berfungsi sebagai penyeimbang pH pada formulasi losion. TEA tergolong dalam basa lemah.

6. Asam Benzoat

Asam benzoat merupakan suatu senyawa kimia yang umum digunakan sebagai bahan pengawet dan secara kimia dapat dihasilkan melalui oksidasi fase cair dari toluena. Asam benzoat memiliki bentuk serbuk kristal padat, tidak berwarna, tidak berbau, sedikit terlarut di dalam air, tetapi larut dalam etanol dan sangat mudah larut dalam benzena dan aseton (WHO, 2000). Asam benzoat dalam bahan pangan selain digunakan sebagai bahan tambahan umumnya juga dapat ditemukan secara alami pada beberapa jenis tanaman baik dalam bentuk bebas maupun dalam bentuk terikat. Asam benzoat dalam tanaman umum ditemukan seperti pada beberapa tanaman berry (± 500 mg/kg) seperti cranberry (*V.vitis idaea*) dan bilberry (*V.macrocarpon*) dengan kandungan sebesar 300 – 1300 mg/kg buah dalam bentuk bebas (Hegnauer, 1996). Selain tanaman berry,

asam benzoat juga dapat ditemukan pada beberapa jenis hewan omnivora seperti gajah banteng asia (Rasmussen dkk., 1990).

Bahan pengawet benzoat umumnya dapat mengendalikan pertumbuhan dari ketiga jenis mikroorganisme baik itu *yeast*, *mold* maupun bakteri, akan tetapi dikatakan oleh Frazier dan Westhoff (1988), bahwa asam benzoat lebih efektif untuk menghambat pertumbuhan *yeast* dan *mold* dibandingkan bakteri. Pengawet benzoat dianggap GRAS dengan batasan maksimal adalah 0,1%. Efektivitas benzoat sebagai pengawet sangat dipengaruhi oleh pH. Semakin rendah pH maka benzoat akan semakin efektif berperan sebagai antimikroba karena semakin banyaknya asam yang tidak terdisosiasi. Semakin banyak asam yang tidak terdisosiasi (tidak bermuatan) tersebut maka akan membuat benzoat menjadi semakin mudah terlarut dalam lipid dari membran sel mikroba yang bersifat permeabel terhadap molekul benzoat tersebut. Ketika molekul asam benzoat masuk kedalam sel mikroba tersebut, maka molekul asam benzoat akan terdisosiasi dan menghasilkan sejumlah ion hidrogen (H^+) yang menyebabkan penurunan pH pada sel mikroba tersebut dan sebagai akibatnya aktivitas metabolisme sel akan terganggu dan akhirnya sel mikroba dalam bahan pangan tersebut akan mati (Zentimer, 2007).

7. Pewangi (*essential oil*)

Hampir setiap jenis kosmetik menggunakan zat pewangi yang terutama berguna untuk menambah nilai estika produk yang dihasilkan. Pewangi yang biasa digunakan adalah minyak (*essential oil*). Minyak parfum yang digunakan

biasanya dalam jumlah yang kecil sehingga tidak menyebabkan iritasi (Schuller dan Romanowski, 1999).

Penambahan pewangi pada produk merupakan upaya agar produk mendapatkan tanggapan yang positif. Pewangi sensitif terhadap panas, oleh karenanya bahan ini ditambahkan pada temperatur yang rendah (Rieger, 2000). Jumlah pewangi yang ditambahkan harus serendah mungkin yaitu berkisar antara 0,1 – 0,5%. Pada proses pembuatan losion pewangi dicampurkan pada suhu 35°C agar tidak merusak emulsi yang sudah terbentuk (Schmitt, 1996).

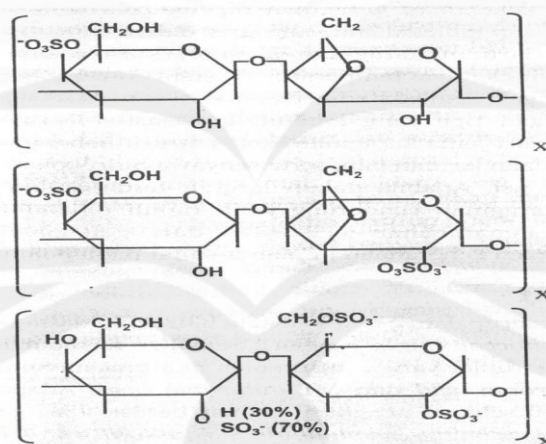
8. Air murni

Air merupakan komponen yang paling besar persentasenya dalam pembuatan losion. Air yang digunakan dalam pembuatan losion merupakan air murni yaitu air yang diperoleh dengan cara penyulingan, proses penukaran ion dan osmosis sehingga tidak lagi mengandung ion-ion dan mineral-mineral. Air murni hanya mengandung molekul air saja dan dideskripsikan sebagai cairan jernih, tidak berwarna, tidak berasa, memiliki pH 5.0 – 7,0 dan berfungsi sebagai pelarut (Depkes RI, 1993).

Pada pembuatan losion, air merupakan bahan pelarut dan bahan baku yang tidak berbahaya, tetapi air mempunyai sifat korosi. Air murni juga mengandung beberapa bahan pencemar, untuk itu air yang digunakan untuk produk kosmetik harus dimurnikan terlebih dahulu. Air yang digunakan juga dapat mempengaruhi kestabilan dari emulsi yang dihasilkan. Pada sistem emulsi air juga berperan penting sebagai emolien yang efektif (Mitsui, 1997).

G. Karaginan

Karaginan merupakan senyawa polisakarida rantai panjang yang diekstrak dari rumput laut jenis karaginofit, seperti *Eucheuma* sp., *Chondrus* sp., *Hypnea* sp., dan *Gigartina* sp yang disusun oleh sejumlah unit galaktosa dengan ikatan α (1,3) D-galaktosa dan β (1,4) 3,6-anhidrogalaktosa secara bergantian, baik mengandung ester sulfat atau tanpa sulfat dan memiliki bobot molekul diatas 100 kDa. Berdasarkan pada tipe struktur molekul dan posisi ion sulfatnya, karaginan dibedakan menjadi tiga macam, yaitu *iota* karaginan, *kappa* karaginan dan *lamda* karaginan (Anggadiredja dkk., 2006). Struktur ketiga tipe karaginan tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur molekul dan posisi ion sulfat karaginan

Sumber : Anggadiredja dkk. (2006)

Karaginan diperoleh dari hasil ekstraksi rumput laut merah dengan menggunakan air panas (*hot water*) atau larutan alkali pada temperatur tinggi (Glicksman, 1983). Karaginan digunakan pada industri makanan, farmasi dan

kosmetik sebagai penstabil, pengental dan pengemulsi (Angka dan Suhartono, 2000).

Karaginan digunakan dalam konsentrasi yang rendah untuk menstabilkan sistem suspensi atau emulsi. Ketika digunakan dalam konsentrasi rendah, struktur gel karaginan tidak terdeteksi (gel tidak terbentuk) dan sebagai gantinya viskositas sistem bertambah. Dalam hal ini, karaginan dapat pula digunakan sebagai bahan penstabil dan pengental suatu sistem suspensi atau emulsi tanpa adanya pembentukan gel (Hidayat, 2006). Karaginan digunakan dalam industri kosmetik losion dengan konsentrasi sekitar 1% (λ karaginan). Karaginan dapat diaplikasikan dalam losion sebagai penstabil emulsi (Nussinovitch, 1997). Spesifikasi mutu karaginan industrial menurut FAO (Food and Agricultural Organization) yaitu badan pangan dan pertanian dunia, dicantumkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Spesifikasi mutu karaginan menurut FAO (Angka dan Suhartono, 2000).

Spesifikasi	FAO	FCC	EEC
Senyawa mudah menguap (%)	<12	<12	<12
Sulfat (%)	14 – 15	18 – 40	14 – 15
Abu (%)	14 – 15	<35	14 – 15
Abu tak larut asam (%)	-	<1	<2
Pb (ppm)	<10	<10	<10
As (ppm)	<3	<3	<3
Kehilangan karena pengeringan (%)		<12	

1. Kelarutan

Kelarutan karaginan di dalam air dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya temperatur, kehadiran senyawa organik lainnya, garam yang larut air,

serta tipe karaginan itu sendiri. Hal yang paling penting dalam mengontrol daya larut dalam air adalah *hydrophilicity* dari molekul yang merupakan grup ester sulfat dan unit galaktopiranosil dari karaginan (Anggadiredja dkk., 2006).

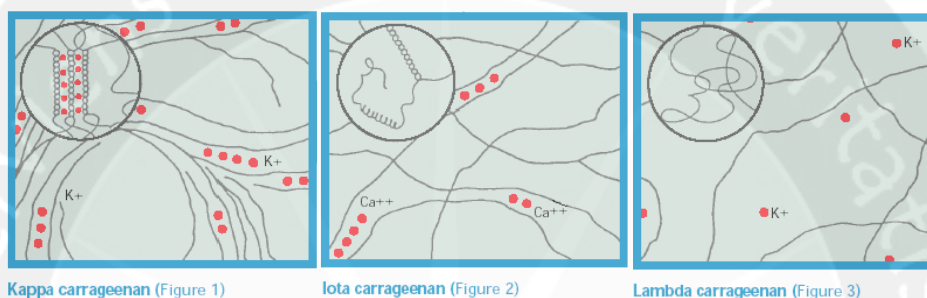
Karaginan memiliki dua gugus yang berbeda yaitu gugus hidrofilik dan hidrofobik). Faktor utama dalam mengamati kelarutan karaginan adalah sifat hidrofilik molekul yaitu pada kelompok ester sulfat dan gugus hidroksil, sedangkan unit 3,6-anhidrogalaktopiranososa bersifat hidrofobik. Larutan karaginan bersifat kental. Larutan karaginan dapat bergabung dengan pelarut-pelarut yang dapat bercampur dengan air, misalnya alkohol, propilen glikol dan gliserin (Suryaningrum, 1988).

2. Viskositas

Viskositas karaginan terjadi pada saat dispersi karaginan dalam air. Viskositas ini tergantung pada konsentrasi larutan, suhu, tipe karaginan dan molekul terlarut lainnya dan meningkat secara logaritmik dengan meningkatnya konsentrasi larutan karaginan namun akan menurun seiring dengan peningkatan suhu sehingga terjadi depolimerisasi yang dilanjutkan dengan degradasi karaginan. Penurunan viskositas ini dapat dihindari dengan cara pengaturan pH dan dengan pemanasan yang tidak terlalu lama (Towle, 1973). Semakin kecil kandungan sulfat maka nilai viskositasnya semakin kecil, tetapi konsistensi gelnya semakin meningkat. Gaya tolak menolak antara grup ester sulfat yang bermuatan asam (negatif) di sepanjang rantai polimer menyebabkan rangkaian molekul kaku dan tertarik kencang sehingga molekul-molekul air terikat pada molekul karaginan yang mengakibatkan meningkatnya viskositas (Glicksman, 1983).

3. Pembentukan gel

Iota karaginan memiliki sifat jeli yang lembut dan fleksibel atau lunak. *Kappa* karaginan memiliki jeli yang bersifat kaku, getas dan keras sedangkan *lambda* karaginan tidak dapat membentuk jeli, tetapi berbentuk cairan yang kental (Towle, 1973). Struktur gel dari masing-masing tipe karaginan dapat dilihat pada Gambar 5 dan arakteristik gel karaginan dapat dilihat pada Tabel 5.



Gambar 5. Struktur gel karaginan
Sumber : Anonim a (2008)

Tabel 5. Karakteristik gel karaginan (Glicksman, 1983)

Karakteristik	Kappa	Iota	Lambda
Efek kation	Gel lebih kuat dengan ion potassium	Gel lebih kuat dengan ion kalsium	Tidak membentuk gel
Tipe gel	Kuat dan rapuh dengan sineresis	Elastisitas dan kohesif tanpa sineresis	Tidak membentuk gel
Efek sinergis dengan <i>locust bean gum</i>	Tinggi	Tinggi	Tidak
Stabilitas <i>freezing-thawing</i>	Tidak stabil	Stabil	Tidak stabil

Adanya ion monovalen yaitu NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , dan Cs^+ membantu pembentukan gel *kappa*, sedangkan jenis *iota* membentuk gel yang kuat dan stabil bila terdapat ion Ca^{2+} . Ion Na^+ dapat menghambat pembentukan gel karaginan jenis *kappa*. Potensi membentuk gel dan viskositas larutan karaginan akan menurun dengan

menurunnya pH, karena adanya ion H^+ membantu proses hidrolisis ikatan glikosidik pada molekul karaginan (Angka dan Suhartono, 2000).

4. Stabilitas karaginan pada berbagai nilai pH

Karaginan akan stabil pada pH yang lebih tinggi dari 7, tetapi jika pH lebih rendah dari 7, stabilitas karaginan akan menurun bila terjadi peningkatan suhu. Hidrasi lebih cepat pada pH rendah dan lambat pada pH 6 atau lebih. Karaginan kering dapat disimpan dengan baik selama 1,5 tahun pada suhu kamar (Glicksman, 1983). Kappa dan iota karaginan dapat digunakan sebagai pembentuk gel pada pH rendah yang tidak mudah terhidrolisis. Penurunan pH menyebabkan terjadinya hidrolisa dari ikatan glikosidik yang mengakibatkan kehilangan viskositas dan potensi membentuk gel (Glicksman, 1983).

Semua karaginan stabil pada pH netral dan alkali, namun pada pH asam akan terhidrolisa. Kappa dan iota karaginan akan lebih stabil dalam bentuk gel. Karaginan banyak digunakan karena stabilitasnya terhadap pH dari mulai pH netral hingga alkali (Nussinovitch, 1997). Stabilitas larutan karaginan pada berbagai media pelarut tercantum pada Tabel 6.

Tabel 6. Stabilitas larutan karaginan pada berbagai media pelarut (Glicksman, 1983)

Stabilitas	Kappa	Iota	Lambda
Pada pH netral dan alkali	Stabil	Stabil	Stabil
Pada pH asam	Terhidrolisis dalam larutan ketika dipanaskan. Stabil dalam bentuk gel	Terhidrolisis dalam larutan. Stabil dalam bentuk gel	Terhidrolisis

H. Uji Ketoksikan Akut Dermal

Selain menyebabkan efek lokal di tempat kontak, suatu ketoksikan akan menyebabkan akan menyebabkan kerusakan bila diserap oleh organisme itu. Absorpsi bisa terjadi lewat kulit, paru-paru, dan beberapa jalur lain. Sifat dan hebatnya efek kimia terhadap organisme ini tergantung dari kadarnya di organ sasaran. Agar dapat lolos ke dalam kulit, zat kimia harus dapat melintasi sel epidermis atau masuk melalui folikel. Walaupun jalan kecil lintas folikel tersebut menyediakan jalan masuk ke lapisan kulit yang lebih kecil dalam melalui sel kelenjar minyak dan folikel yang relatif dapat ditembus, jalur melintasi sel epidermis mungkin merupakan jalan utama penetrasi, karena bagian terbesar dari luas permukaan kulit terdiri dari jaringan ini. Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi perpindahan zat kimia melintasi kulit antara lain pH, tingkat ionisasi, berat molekul, dan keterlarutan air serta lipid. Berbagai faktor lokal seperti suhu, dan aliran darah ke suatu tempat, akan mempengaruhi laju absorpsi dan karenanya dapat mempengaruhi toksisitas perkutan zat kimia poten (Loomis, 1978).

Berbagai jenis efek dapat terjadi akibat paparan toksikan terhadap kulit, antara lain:

a. Iritasi primer kulit

Iritasi adalah suatu reaksi kulit terhadap zat kimia misalnya alkali kuat, asam kuat, pelarut dan detergen. Iritasi primer terjadi di tempat kontak dan umumnya pada sentuhan pertama (Lu, 1995).

Hewan yang telah digunakan secara luas untuk deteksi sifat-sifat iritan dari zat kimia ialah kelinci, marmut putih dan mencit putih. Bilamana suatu zat kimia diterapkan dengan cara pemakaian dermal berulang-ulang, maka tujuan ujinya ialah untuk mendeteksi baik untuk efek topikal maupun efek sistemik. Apabila senyawa secara signifikan diabsorpsi dari kulit, maka harga LD₅₀ mungkin dapat diterapkan. Apabila kelinci digunakan sebagai hewan uji, maka jangka waktu ujinya mungkin beragam dari minimum 3 hari dengan melibatkan aplikasi zatnya pada suatu peristiwa, sampai dengan 2 tahun. Bilamana studinya adalah tipe subkronis, maka hewannya dikenakan dengan cara yang serupa sebagaimana studi tipe subkronis umum, yakni hewannya dijadikan objek uji hematologi, kimia klinis dan air kencing. Apabila yang akan dievaluasi adalah efek karsinogenik, maka uji kulit itu diperpanjang selama masa 2 tahun, dengan jalan mana zatnya dilekatkan pada kulit paling tidak 2 kali seminggu selama jangka waktu uji berlangsung. Uji dermal akut biasanya merupakan uji 3 hari. Uji ini dikerjakan pada 6 sampai 12 kelinci putih yang telah dibagi menjadi 2 kelompok yang seimbang jumlahnya (Loomis, 1978).

Daerah sepanjang punggung dari masing-masing hewan yang meluas dari pangkal leher sampai seperempat bagian belakang, dicukur atau dihilangkan rambutnya. Pada salah satu kelompok hewan, satu daerah yang luasnya lebih kurang 2 inci persegi dari kulit yang gundul tersebut digosok dengan cara inisiasi minor sepanjang lapisan permukaan sel, yaitu inisiasi itu tidak sedemikian dalam sehingga mengganggu kulitnya atau menimbulkan perdarahan. Jika bahan ujinya berupa cairan, maka 0,5 ml bahan itu ditempatkan di bawah suatu alas kasa dengan

ukuran 1 x 1 inci yang ditutup rapat sepanjang daerah kulit yang tercukur, baik pada hewan yang digosok maupun yang tidak digosok, namun jika zat berupa zat padat, maka zat itu dilarutkan dalam suatu pelarut misalnya minyak nabati atau air dan 0,5 gram senyawa itu dimasukkan ke bawah alas kasa. Setelah interval 24 jam, zat pengikat dan alas kasanya diambil, kemudian daerah pemejanaan dievaluasi serta direevaluasi pada 72 jam terakhir (Loomis, 1978).

Uji yang sama dilakukan pada hewan uji dengan kulit yang dibuat lecet. Hasil uji 24 dan 72 jam dari dua kelompok itu digabungkan untuk mendapatkan indeks iritasi primer. Skor eritema dan edema keseluruhannya ditambahkan dalam pembacaan 24 dan 72, dan skor rata-rata untuk kulit utuh dan lecet digabungkan, rata-rata gabungan inilah yang disebut sebagai indeks iritasi primer. Skor untuk eritema menurut Lu (1995) yaitu tidak ada eritema = 0; eritema sangat ringan = 1; eritema ringan = 2; eritema sedang = 3; eritema berat = 4, sedangkan skor untuk edema yaitu tidak ada edema = 0; edema sangat ringan = 1; edema ringan = 2; edema sedang = 3; edema berat = 4.

Cara ini berguna untuk menempatkan senyawa dalam 2 kelompok umum dari segi sifat iritannya. Ada beberapa uji iritasi kulit yang dimodifikasi berdasarkan prosedur *Draize*. Modifikasi dilakukan pada spesies hewan yang digunakan, jumlah bahan yang dipakai, pengolesan berulang dan jenis pemeriksaan, misalnya histologi (Loomis, 1978).

b. Reaksi sensitasi

Reaksi sensitasi sering muncul akibat penggunaan obat-obat topikal, misalnya antibiotika (neomisin), antihistamin, anestetik lokal (misalnya benzokain), antiseptik (misalnya timerosol) dan stabilisator (misalnya etilendiamin). Zat-zat lain adalah tumbuhan (misalnya *poison ivy*), senyawa logam (misalnya Be, Ni), zat pewarna, kosmetik dan industri (Lu, 1995).

c. Fototoksisitas dan fotoalergi

Fototoksisitas tampaknya lebih mudah ditunjukkan pada mencit tidak berbulu, kelinci dan marmut. Bahan yang akan diuji dapat diberikan secara topikal atau lewat jalur sistemik. Kemudian reaksi kulit terhadap cahaya nonnitrogenik (panjang gelombang > 320 nm) ditentukan. Eritema yang menonjol dibandingkan dengan kontrol, menunjukkan fototoksisitas. Marmut albino berguna terutama untuk deteksi fotoalergi. Pada dasarnya, prosedur ini melibatkan suatu induksi fotosensitisasi dengan mengoleskan sedikit zat kimia berkali-kali pada daerah kulit yang dicukur dan didepilasi, dan memajankan daerah itu terhadap sinar UV yang sesuai. Setelah selang waktu 3 minggu, marmot dipejankan zat kimia dan UV untuk menimbulkan fotoalergi (Lu, 1995).

d. Urtikaria kontak

Beberapa contoh hewan telah diajukan berdasarkan prosedur. Biasanya hal ini melibatkan uji tempel pada pinggang dan puting susu marmut. Baru-baru ini, suatu uji menggunakan telinga marmut terbukti memuaskan untuk penyaringan zat-zat urtikarigenik kontak untuk manusia (Lu, 1995).

e. Kanker kulit

Pengujian ini melibatkan pemakaian topikal zat kimia pada daerah kulit yang dicukur. Jika berupa cairan, zat itu dioleskan langsung, namun jika bukan cairan, zat dilarutkan atau disuspensikan dalam suatu wahana yang sesuai. Pengecatan kulit biasanya dikerjakan sekali seminggu atau lebih sering. Hewan yang biasa digunakan adalah mencit. Dianjurkan untuk menyertakan kelompok pembanding wahana disamping pembanding positif, yang diberi karsinogen kulit yang dikenal misalnya benzo[α]piren (Lu, 1995).

I. Uji Kesukaan (Hedonic Test)

Uji Kesukaan (*Hedonic Test*) adalah metode uji yang digunakan untuk mengukur tingkat kesukaan terhadap produk menggunakan lembar penilaian. Jumlah minimal panelis standar dalam satu kali pengujian adalah 6 orang, sedangkan untuk panelis non standar adalah 30 orang. Menurut Badan Standar Nasional (2006) syarat-syarat panelis adalah sebagai berikut:

1. Tertarik terhadap uji organoleptik sensori dan mau berpartisipasi
2. Konsisten dalam mengambil keputusan
3. Berbadan sehat

Penilaian sampel yang diuji berdasarkan tingkat kesukaan panelis. Jumlah tingkat kesukaan bervariasi. Penilaian dapat diubah dalam bentuk angka dan selanjutnya dapat dianalisis secara statistik untuk penarikan kesimpulan (Badan Standar Nasional, 2006).

J. Hipotesis

1. Losion yang memiliki aktivitas antioksidan paling besar adalah losion dengan konsentrasi ekstrak kulit manggis paling banyak yaitu 20%.
2. Kualitas losion ekstrak kulit manggis terbaik adalah losion dengan konsentrasi ekstrak 20%.

